

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 22620111151449

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

九龙江流域-河口-台湾海峡雌激素的污染特征及 POCIS 采样技术研究

Characters of estrogens pollution in Jiulong River
Watershed -Estuary-Taiwan Strait System and
Study of Polar Organic Chemical Integrative Sampling

张利鹏

指导教师姓名: 王新红 教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

2014年5月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外，该学位论文为(王新红)课题(组)的研究成果，获得(王新红)课题(组)经费或实验室的资助，在(王新红)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

(√) 2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目录

摘要.....	VII
ABSTRACT.....	IX
第 1 章 绪论.....	1
1.1 雌激素概述.....	2
1.1.1 雌激素的定义.....	2
1.1.2 雌激素的种类.....	2
1.1.3 雌激素化合物的来源.....	4
1.1.4 环境雌激素的迁移与水平.....	5
1.1.5 雌激素的作用机制及其危害.....	6
1.1.6 环境雌激素的检测方法.....	8
1.2 POCIS 被动采样概述.....	10
1.2.1 被动采样器的发展历史.....	10
1.2.2 POCIS 被动采样器的采样原理.....	11
1.2.3 POCIS 模型简介.....	12
1.2.4 POCIS 在环境中的应用.....	12
1.2.5 POCIS 采样技术的优缺点.....	13
1.3 选题依据.....	13
1.4 研究内容和技术路线.....	14
第 2 章 研究方法.....	15
2.1 研究区域概况.....	15
2.1.1 自然概况.....	15
2.1.2 社会经济概况.....	16
2.2 样品采集与保存.....	17
2.2.1 水样的采集与保存.....	17
2.2.2 POCIS 样品的采集与保存.....	20
2.3 样品分析和质量控制.....	21

2.3.1 仪器与试剂.....	21
2.3.2 实验准备.....	22
2.3.3 样品的提取与净化.....	22
2.3.4 仪器参数.....	23
2.3.5 质量控制和质量保证.....	23
第 3 章 雌激素在九龙江流域-河口-台湾海峡系统的时空分布	24
3.1 九龙江流域水体中 EDCs 的污染特征	24
3.1.1 流域水体中 EDCs 的含量水平	24
3.1.2 九龙江流域水体中 EDCs 的组成特征	26
3.1.3 九龙江流域水体的 EDCs 主因素分析	27
3.1.4 九龙江流域水体的雌激素活性.....	31
3.2 河口水体中 EDCs 的污染特征	32
3.2.1 河口水体中 EDCs 的含量水平	32
3.2.2 河口水体中 EDCs 的组成特征	34
3.2.3 河口水体的雌激素主因素分析.....	35
3.2.4 河口水体的雌激素活性.....	39
3.3 台湾海峡水体中 EDCs 的污染特征	39
3.3.1 台湾海峡水体中 EDCs 的含量水平	39
3.3.2 台湾海峡水体中 EDCs 的组成特征	42
3.3.3 台湾海峡水体的雌激素活性.....	42
3.4 九龙江流域-河口-台湾海峡雌激素的空间变化	42
3.4.1 九龙江流域-河口-台湾海峡水体中 EDCs 含量	42
3.4.2 九龙江流域-河口-台湾海峡水体中 EDCs 组成	42
3.4.3 九龙江流域-河口-台湾海峡水体中雌激素活性变化	43
第 4 章 POCIS 被动采样技术研究	45
4.1 POCIS 被动采样器的制作	45
4.2 POCIS 动力学研究	46
4.2.1 POCIS 实验室动力学研究	48

4.2.2 POCIS 现场动力学研究	49
4.3 POCIS 现场应用研究	50
第 5 章 结论和展望	54
5.1 结论	55
5.2 展望	55
参考文献	57
致谢	64

Contents

Abstract in Chinese	VII
Abstract	IX
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Review of EDCs	2
1.1.1 Definition	2
1.1.2 Species	2
1.1.3 Sources	4
1.1.4 Transfer and levels	5
1.1.5 Active mechanism and harm	6
1.1.6 Detection method	8
1.2 Review of POCIS.....	10
1.2.1 Development of Passive Sampling	10
1.2.2 Sampling mechanism	11
1.2.3 Model introduction.....	12
1.2.4 Application	12
1.2.5 Advantage and disadvantage	13
1.3 Reasons for Choosing the Topic.....	13
1.4 Contents and technical route of research	14
Chapter 2 Material and methods	15
2.1 The general situation of study area	15
2.1.1 Natural environment	15
2.1.2 Socio-economic profile	16
2.2 Sampling and preservation.....	17
2.2.1 Water sampling and preservation	17
2.2.2 POCIS sampling and preservation	20
2.3 Sample analyses and quality control.....	21
2.3.1 Instruments and reagents.....	21
2.3.2 Experiment preparation.....	22
2.3.3 Extraction and purification	22

2.3.4 LC-MS/MS analysis.....	23
2.3.5 QA&QC	23
Chapter 3 Characters of estrogens pollution in Jiulong River	
Watershed -Estuary-Taiwan Strait System	24
3.1 Characters of estrogens pollution in Jiulong River Watershed	24
3.1.1 Concentrations	24
3.1.2 Compositions	26
3.1.3 Main factor analysis.....	27
3.1.4 Estrogenic activity	31
3.2 Characters of estrogens pollution in Estuary	32
3.2.1 Concentrations	32
3.2.2 Compositions	34
3.2.3 Main factor analysis.....	35
3.2.4 Estrogenic activity	39
3.3 Characters of estrogens pollution in Taiwan Strait	39
3.3.1 Concentrations	39
3.3.2 Compositions	41
3.3.3 Estrogenic activity	41
3.4 Spatial variation of EDCs in Jiulong River -Estuary-Taiwan Strait	42
3.4.1 Concentrations variation	42
3.4.2 Compositins variation	42
3.4.3 Estrogenic activity variation	43
Chapter 4 Study of Polar Organic Chemical Integrative Sampling..	45
4.1 Manufacture	45
4.2 POCIS kinetics research	46
4.2.1 Kinetics research in the laboratory	47
4.2.2 Kinetics research in Jiulong river	49
4.3. POCIS application research in Jiulong river.....	50
Chapter 5 Conclusions and perspectives	54
5.1 Conclusions.....	55
5.2 Perspectives.....	55

References	57
Acknowledgment.....	64

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

随着人口数量增加和畜牧业的发展,排放到环境中的雌激素日益增多,因其对生物体潜在的生态毒理效应逐渐成为人们关注的焦点。目前国内外对水环境中雌激素的研究主要侧重于雌激素在水环境某一区域水体中的分布,对于系统地研究水体中雌激素从流域-河口-近海的迁移转化较少。此外,由于水体环境处于动态变化中,建立水体中雌激素的连续监测研究方法十分必要。水质监测最常用的方法是现场采样后带回实验室进行富集测定分析,然而传统采样方法的分析结果只能说明水体的瞬间情况,不能用于检测随时间浓度变化较大的污染物。

本文以九龙江为例,研究了九龙江流域-河口-台湾海峡系统水体中雌激素的时空分布特征,并利用化学雌激素活性对研究区域内的生态风险进行了评估。同时采用 POCIS 进行了雌激素化合物的富集动力学,以及温度和目标物浓度对 POCIS 富集雌激素影响的实验室模拟研究,并将所建立的 POCIS 采样装置应用于九龙江流域的现场环境中。本研究取得以下结果:

1. 九龙江流域-河口-台湾海峡系统水体中雌激素的含量特征及分布特征为:枯水期水体中天然雌激素(雌酮、雌二醇、雌三醇)、环境雌激素(双酚 A、壬基酚)浓度均要高于丰水期水体中的浓度,而枯水期合成雌激素(己烯雌酚)的浓度低于丰水期水体中的浓度。天然雌激素的在流域-河口-台湾海峡水体中的浓度依次降低,环境雌激素在流域-河口-台湾海峡水体中的浓度依次升高,合成雌激素只在河口水体中检出。

2. 九龙江流域-河口-台湾海峡雌激素系统水体中的组成分布特征为:双酚 A 占环境雌激素的比重在九龙江流域及河口水体中与台湾海峡相比有显著的降低,雌三醇占天然雌激素的比重在流域-河口-台湾海峡水体中依次升高。雌二醇只在枯水期流域与河口水体中检出,丰水期未检出。

3. 对研究区域水体中雌激素含量的比较及主因素分析表明:九龙江流域的污染源具有明显的点源污染特征,河口水体的主要污染源为流域上游水体中雌激素的输入,台湾海峡的污染源除九龙江外有如其它河流、船运等重要污染源的输入。对研究区域水体中雌激素活性分析表明:九龙江流域的雌激素活性枯水期与丰水期均有采样站位大于 1 ng/L,河口与台湾海峡的雌激素活性均小于 1 ng/L。

4. 本研究还采用 POCIS 被动采样装置进行了雌激素化合物的富集动力学,

以及温度和目标物浓度对 POCIS 富集雌激素影响的实验室模拟研究。结果表明：POCIS 对目标化合物的富集在 7 天内呈现显著的线性。温度变化对目标物在 POCIS 上富集的影响比较显著($RSD>12\%$)，随着温度的升高，目标化合物在 POCIS 上的采样速率减小，而目标物浓度变化对 POCIS 富集无显著的影响($RSD<5\%$)。

5. 现场环境下的富集动力学及应用研究表明：枯水期 POCIS 对雌激素的采样速率大于丰水期的采样速率，可能受温度因素的影响。POCIS 推算出的水体浓度与主动采样的分析浓度具有显著的相关性($r^2=0.6501$, $p<0.001$)。

关键词：雌激素；九龙江流域；河口；台湾海峡；POCIS

Abstract

The occurrence of estrogens in the aquatic environment has become a major concern worldwide because of their strong endocrine disrupting potency. As an important transport medium, water bodies play an important role in the fate and occurrence of EDCs in the environment. To date, studies of EDCs in the water environment focus primarily on the occurrence of EDCs in the environment. To date, studies of EDCs in the water environment focus primarily on the occurrence of EDCs in a local area. But the systematic studies are necessary on the transfer of EDCs especially in the river-estuary-sea system. Integrative passive sampling is a new approach developed for environmental monitoring. The use of polar organic chemical integrative sampling has been recently documented for the detection of polar organic compounds in the environment to achieve a time weighted average concentration.

This study clearly demonstrated the presence of estrogenic compounds and estrogenic activities in Jiulong River-Estuary-Taiwan Strait System through the chemical analyses. POCIS was also examined for its sampling efficiency to four kinds of estrogenic compounds in this study. The main results are the following:

1. This study clearly showed that concentrations of EDCs in surface water in Jiulong River-estuary-Taiwan Strait. As for spatial distribution, Levels of natural estrogens in Jiulong River are the highest, followed by levels of estuary and Taiwan Strait; Levels of environmental estrogens in Taiwan Strait are the highest, followed by levels of estuary and Jiulong River. As for seasonal variation, concentrations of natural estrogens and environmental estrogens in dry season are higher than in wet season; however, levels of synthetic estrogens in dry season are lower than in wet season.

2. The average contribution rates of E3 to natural estrogens and the average contribution rates of BPA to alkylphenol were examined. The results demonstrated E2 can transform into E1 then degrade into E3 in the aquatic environment. As for seasonal variation, estradiol was only detected in dry season.

3. Sources of EDCs in Jiulong River mainly bases on point sources; And it could be speculated that the prime source of BPA in Taiwan Strait is likely to be other important inputs rather than Jiulong river. Spatial variations of estrogenic activities were also observed in surface water from Jiulong River-Estuary-Taiwan Strait System.

The estrogenic activities of Jiulong river was higher than estuary and Taiwan Strait. Some sampling sites in Jiulong river were found to have values of above 1.0 ng/L. It indicated that this area may have potential to cause estrogenic effects on some organisms.

4. POCIS was examined for its sampling efficiency to four kinds of estrogenic compounds (EDCs: estrone, 17 α -ethynylestradiol, 17 β -estradiol, estriol) in this study. The kinetic studies showed an integrative uptake up to 7 d and sampling rates decreased as the temperature increased(RSD>12%). As for different concentrations of target compounds, sampling rate was not affected by the concentrations(RSD<5%)..

5. After laboratory experiments, an environmental field study was performed in Jiulong River. The results showed that sampling rates of POCIS in dry season were higher than in wet season. The results also showed that there was a relatively good correlation between measured and calculated values($r^2=0.6501$, $p<0.001$). It demonstrated that POCIS can be used in aquatic field systems.

Keywords: EDCs, Jiulong River, Estuary, Taiwan Strait, POCIS

第 1 章 绪论

进入 20 世纪,生物机体生殖系统畸形的现象越来越多的被人类发现。张静茹(2003)等对台湾新竹香山海岸调查发现,蚵岩螺出现了生殖系统异常,大部分的母螺长出了雄性生殖器官。姜安玺(2002)等通过调查发现英国的纱布塔河少量雄性鲤鱼出现了雌雄同体丹麦科学家调查发现,多个国家和地区的男性的精子数量平均下降 50%,从而使男性不育现象大量增加(李京东等, 2001)。颜仕英(2002)等研究发现约一半的美国黑人女孩及六分之一的美国白人女孩生殖器官发育提前的是发生率是同年龄阶段美国男孩的 2.6 倍。解伟(2003)等通过临床研究发现,受雌激素污染的地区男性出生率低。因此,生物机体发育异常、生殖能力下降、雄性雌性化已经成为我们面临的严峻问题。

张静茹(2003)等通过研究发现加入三丁基锡的油漆导致蚵岩螺母螺长出了雄性生殖器官。Bernstein(2002)等研究发现摄入雌激素可以使人类的乳腺癌发病率增加, Eliassen(2006)等也有类似的发现。Sumper(2007)等研究发现向河流中排放入炔雌醇可以对水体中鱼类的生殖系统产生干扰,严重时甚至会出现雌雄同体鱼。在含有 15.4 ± 1.4 ng/L 雌炔醇的水体中,斑马鱼孵出的雄性鱼的生殖器官出现了雌鱼性生殖器官的特征(Andersen et al., 2003)。因此,野生生物及人类的生殖发育异常现象是具有雌激素活性的化学物质造成的。

由于上述现象的出现,环境介质中的雌激素化学物质逐渐引起了各国科学家和政府的关注。20 世纪 70 年代,全球范围内进行了大量关于雌激素类物质的研究。近年来,我国逐渐开展了对环境介质中雌激素类物质污染水平、雌激素物质的生态毒理效应方面的研究。与其它环境问题一样,雌激素类物质的污染对生物机体的生态环境具有潜在的风险,对其防治措施正在逐渐成为重点研究的课题。

目前对雌激素类物质的相关研究主要集中在环介质中雌激素的区域调查、雌激素物质的甄别、作用机理、生态毒理效应、人类学研究、检测测定方法等方面。据调查发现,现阶段对雌激素的相关研究课题主要集中在发达国家或地区。根据研究课题数量,95%以上的雌激素类物质的课题研究在美国、英国、日本、加拿大、欧洲共同体。

中国现阶段还未对雌激素类物质进行系统的研究。目前的研究主要集中在雌激素类物质的测定方法、区域水体及沉积物中的污染水平、生态毒理效应的研究。

根据现有的雌激素区域研究结果,雌激素污染在中国的环境介质中的污染是十分严重的。由于发展中国家当前经济的快速发展,雌激素物质在多数发展中国家尚未受到关注,Tanabe(2002)认为雌激素的生态风险必将在发展中国家爆发。鉴于我国水体雌激素的污染日益严重,进行环境水体中雌激素类物质的相关研究,对于生物机体的生态环境具有重要意义。

1.1 雌激素概述

1.1.1 雌激素的定义

雌激素,也称内分泌干扰物,根据联合国环境规划署及美国国家环保局相关文件的叙述,目前对雌激素定义广泛认同的表述是:进入生物体内,通过影响生物体内分泌系统,使生物体激素的合成、分泌、转运、结合、活性翻译、代谢、消解受到干扰,造成生物机体生殖发育异常或者生殖系统障碍的外来化学物质的总称。雌激素类物质在环境介质中尽管含量较低,也可能会干扰生物体的内分泌系统,导致生物体生殖系统障碍、癌症的发病率增加,进而影响生物机体的性行为、免疫系统(杜克久等, 2000; 李杰等, 2002)。

1.1.2 雌激素的种类

现在大约有 2000 万种化学物质在美国化学文摘中记录,在环境介质中存在的约有数万种。而且化学物质的种类每年以 1500~2000 种的速度在增加(Kavlock et al., 1996)。进入环境中的多数化学物质都有可能对生物体的生态平衡带来潜在的风险。现在已经有 70 余种化学物质被归入雌激素类物质(王毓秀等, 1999)。根据雌激素物质的来源大致分为五类:天然雌激素、合成雌激素、植物性雌激素、谷物中的真菌性雌激素、环境雌激素等。

本研究主要讨论天然雌激素雌酮、雌二醇、雌三醇与人工合成雌激素己烯雌酚、己烷雌酚、炔雌醇以及环境雌激素中的双酚 A、壬基酚。这几种雌激素是影响水生环境的主要内分泌干扰物,它们结构相似,在环境中较为常见,有一定的雌激素活性,具有一定的代表性。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库